

(51)

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Int. Cl. 2:

C 09 D 3/81

DT 26 10 437 A 1

(11)

## Offenlegungsschrift 26 10 437

(21)

Aktenzeichen: P 26 10 437.0

(22)

Anmeldestag: 12. 3. 76

(43)

Offenlegungstag: 16. 9. 76

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

13. 3. 75 USA 558083

(54)

Bezeichnung:

Fotopolymerisierbare Verbindungen mit einem darin eingebrachten carboxylhaltigen Polymeren zur verbesserten Haftung auf Metallsubstraten

(71)

Anmelder:

Continental Can Co., Inc., Chicago, Ill. (V.St.A.)

(74)

Vertreter:

Groening, H.W., Dipl.-Ing.;  
Deufel, P., Dipl.-Chem. Dipl.-Wirtsch.-Ing. Dr.rer.nat.;  
Schön, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Hertel, W., Dipl.-Phys.; Pat.-Anwälte,  
8000 München

(72)

Erfinder:

Khamis, Joseph Thalia, Naperville, Ill. (V.St.A.)

DR. WOLFGANG MÜLLER-BORÉ  
(PATENTANWALT VON 1927 - 1975)  
HANS W. GROENING, DIPLO.-ING.  
DR. PAUL DEUFEL, DIPLO.-CHEM.  
DR. ALFRED SCHON, DIPLO.-CHEM.  
WERNER HERTEL, DIPLO.-PHYS.

D/dt/th - C 2950

12. MRZ. 1976

CONTINENTAL CAN COMPANY, INC.  
Chicago, U.S.A.

---

Fotopolymerisierbare Verbindungen mit einem darin eingebrachten carboxylhaltigen Polymeren zur verbesserten Haftung auf Metallsubstraten

---

Priorität: USA, 13. März 1975, Nr. 558 033

Die Erfindung betrifft fotopolymerisierbare Verbindungen zur Verwendung als Beschichtungsträger, insbesondere fotopolymerisierbare, äthylenisch ungesättigte Estermischungen mit verbesselter Haftung auf Metallsubstraten.

Es sind Beschichtungen bekannt, die unter Verwendung von fotopolymerisierbaren Trägern, die durch Belichtung mit ultravioletter Strahlung polymerisiert und getrocknet werden können, hergestellt werden, wie beispielsweise in den US-Patentschriften 2 453 769, 2 453 770, 3 013 895, 3 051 591, 3 326 710, 3 511 710, 3 766 110, 3 772 062, 3 783 006 und 3 804 735.

Diese fotopolymerisierbaren Beschichtungen sind im allgemeinen äthylenisch ungesättigte Estermischungen. Werden Fotostarter in die Mischung eingebracht, dann können dünne flüssige Filme der

2610437

fotopolymerisierbaren Mischung unter Verwendung von Lampen, die UV-Licht emittieren, in Sekunden zu festen Filmen gehärtet werden.

Die Verwendung von fotopolymerisierbaren Beschichtungen schließt die Verwendung flüchtiger organischer Lösungsmittel sowie den hohen Kosten- und Zeitaufwand der Hitzetrocknung aus, die bis dahin die übliche Methode zur Trocknung und Härtung von Beschichtungen darstellte.

Man hat Überlegungen zur Verwendung fotopolymerisierbarer Beschichtungen bei der Herstellung von Metallbehältern angestellt. Ein Nachteil vieler fotopolymerisierbarer Mischungen ist, daß die bei UV-Härtung dieser Materialien gebildeten Filme nicht die für die Behälterherstellung erforderliche Haftfähigkeit aufweisen.

Außerdem weisen die äthylenisch ungesättigten Monomeren im Gemisch mit größeren Mengen Pigment schlechte Netz- und Dispersionseigenschaften auf, was zur Folge hat, daß die pigmentierten Beschichtungen im allgemeinen schlechte Fließ- und Verlaufseigenschaften haben, die das Aufbringen der Beschichtung durch übliche Beschichtungsverfahren, beispielsweise Walzenbeschichtung, schwierig machen.

Gemäß der vorliegenden Erfindung erhält man eine als Beschichtungsträger verwendbare fotopolymerisierbare, äthylenisch ungesättigte Estermischung, die leicht auf ein Metallsubstrat aufgebracht werden kann und die nach dem Auftrag bei Bestrahlung mit UV-Licht zu einem festen Film polymerisiert, wobei die Estermischung ein carboxylhaltiges Polymeres enthält, das die Haftung der polymerisierten Beschichtung auf dem Metallsubstrat verbessert.

609838 / 0896

2619437

Die erfindungsgemäßen fotopolymerisierbaren Mischungen mit dem darin eingebrachten carboxylhaltigen Polymeren liefern, wie später näher erläutert werden wird, auf Metalloberflächen, wie etwa Stahl, aufgebracht einen Beschichtungsfilm mit einer Haftfähigkeit, die ausreicht, den strengen Normen der Metallbehälterherstellung zu genügen. Außerdem verbessert das Einbringen des carboxylhaltigen Polymeren in pigmenthaltige fotopolymerisierbare Mischungen nicht nur die Haftfähigkeit des Beschichtungsfilmes, sondern verleiht auch den pigmenthaltigen Mischungen die vom Beschichtungshersteller gewünschten Netz- und Fließeigenschaften.

Unter dem hier verwendeten Begriff "äthylenisch ungesättigte Ester" sind Alkyl- und Hydroxyalkylester von  $\alpha$ , $\beta$ -äthylenisch ungesättigten Säuren zu verstehen, einschließlich Hydroxyalkylmonoester und -polyester, die man durch Reaktion der  $\alpha$ , $\beta$ -äthylenisch ungesättigten ein- oder zweibasisigen Säure mit einem mehrwertigen Alkohol mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen oder einem Polyepoxyd mit mindestens zwei reaktiven Epoxygruppen im Polyepoxydmolekül und Gemischen davon erhält.

Unter dem Begriff "α,β-äthylenisch ungesättigte Säure" fallen auch ungesättigte Monocarbonsäuren mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Krotonsäure und Sorbinsäure, sowie ungesättigte Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Maleinsäure, Tetrahydrophthalsäure, Fumarsäure, Glutarkonsäure, Itakonsäure und der gleichen.

Typische Beispiele zur erfindungsgemäßen Verwendung brauchbarer fotopolymerisierbarer, äthylenisch ungesättigter Polyester sind Acrylsäure- und Methacrylsäureester von aliphatischen ein- und mehrwertigen Alkoholen, wie beispielsweise die Mono-, Di- und Polyacrylate und die Di- und Polymethacrylate von Äthylen- glykol, Polyalkylenglykolen, wie Diäthylenglykol, Triäthylenglykol

Tetraäthylenglykol, Tetramethyleneglykol, den entsprechenden Ätherglykolen, Triäthyloläthan, Trimethylolpropan, Hexandiol, Pentaerythritol, Dipentaerythritol und Polypentaerythritolen.

Typische ungesättigte Ester sind unter anderem Hydroxyäthylacrylat, Hydroxybutylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Isopropylacrylat, Decylacrylat, Cyclopentylacrylat, Trimethylolpropantriacylat, Triäthyloläthantriacylat, Triäthylolpropantrimethacrylat, Trimethyloläthantrimethacrylat, Tetramethyleneglykoldimethacrylat, Äthylenglykoldimethacrylat, Triäthyleneglykoldimethacrylat, Tetraäthylenglykoldiacrylat, Tetraäthyleneglykoldimethacrylat, Hexandioldiacrylat, Pentaerythritoldiacrylat, Pentaerythritoltriacrylat, Pentaerythritoltetraacrylat, Dipentaerythritoldiacrylat, Dipentaerythritoltriacrylat, Dipentaerythritoltetraacrylat, Dipentaerythritolpentaacrylat, Dipentaerythritolhexaacrylat, Pentaerythritoldimethacrylat, Pentaerythritoltrimethacrylat und Dipentaerythritoldimethacrylat.

Eine für die erfundungsgemäße Verwendung besonders brauchbare Gruppe äthylenisch ungesättigter Polyester bilden die Reaktionsprodukte eines Polyepoxyds mit mindestens zwei reaktiven Gruppen im Polyepoxydmolekül mit einer äthylenisch ungesättigten Säure, wie den bereits erwähnten  $\alpha, \beta$ -äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und den  $\alpha, \beta$ -äthylenisch ungesättigten zweibasigen Säuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen. Diese von Polyepoxyd abgeleiteten Polyester sind, beispielsweise aus den US-Patentschriften 3 637 618, 3 408 422, 3 373 075 und der britischen Patentschrift 1 241 851, bekannt. Die von Polyepoxyd abgeleiteten Polyester können zur Verbesserung der Netzeigenschaften des Esters auf Metall zusätzlich eine in dem Polyester eingebrachte Fettsäure, wie Stearinsäure, enthalten.

Typische Beispiele von Polyepoxydverbindungen, die für die Herstellung von äthylenisch ungesättigten Polyester verwen-det werden, sind epoxydiertes Polybutadien, epoxydiertes Leinöl, 1,4-Butylendiglycidyläther, Vinylcyclohexendiepoxyd, Resorcinoldiglycidyläther, Bisphenol-A-diglycidyläther und Novalackharz-Polyglycidyläther.

Für die erfindungsgemäße Verwendung besonders bevorzugte Poly-ester sind Epoxydiacrylate, die durch Reaktion von Bisphenol-A-diglycidyläther, d. h. dem Diglycidyläther von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, mit einer äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäure, wie Acryl- oder Methacrylsäure, in einem Mol-verhältnis von etwa 1 : 2 unter Bildung des Diacrylat-Reaktions-produktes, oder im äquimolaren Verhältnis mit einer äthylenisch ungesättigten Dicarbonsäure, wie Itakonsäure, hergestellt wer-den.

Das Bisphenol-A-diglycidyläther-diacrylat kann mit anderen äthylenisch ungesättigten Verbindungen, insbesondere mit Acry-latesterverbindungen unter Bildung von fotopolymerisierbaren Gemischen mit den für Beschichtungsmischungen geeigneten physi-kalischen Eigenschaften gemischt werden.

Der Carboxylgehalt des carboxylhaltigen Polymeren liegt möglichst in einem Bereich von etwa 1 bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymeren.

Der Begriff "carboxylhaltiges Polymeres" beinhaltet sowohl von Acrylmonomeren als auch von Olefinmonomeren abgeleitete Polymere.

Von Acrylmonomeren abgeleitete carboxylhaltige Polymere sind Copolymere, die aus einer  $\alpha,\beta$ -äthylenisch ungesättigten Carbon-säure entsprechend der obigen Definition, die reaktive freie

ORIGINAL INSPECTED

609838 / 0896

Carbonsäuregruppen liefert, abgeleitet sind, wobei der Rest des Copolymeren aus einem oder mehreren Alkylester(n) einer äthylenisch ungesättigten Säure besteht, worin die einer äthylenisch ungesättigten Säure darstellt, worin die Alkylgruppe 1 bis 20 Kohlenstoffatome besitzt. Besonders bevorzugt werden die Alkylester von Acryl- und Methacrylsäure, wie Methylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, Hexylacrylat, Äthylhexylacrylat, Laurylacrylat, Methylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Äthylhexylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Decylacrylat, Dodecylmethacrylat und Octadecylacrylat. Niedere Alkylacrylate, d. h. solche mit weniger als 10 Kohlenstoffatomen, werden als Acrylester bevorzugt.

Die Konzentration von Alkylacrylat im carboxylhaltigen Polymeren liegt im allgemeinen im Bereich von etwa 90 bis etwa 99 Gew.-% und vorzugsweise etwa 95 bis etwa 98 Gew.-% und die Konzentration des sauren Monomeren im allgemeinen im Bereich von etwa 1 bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 5 Gew.-%.

Als carboxylhaltige Polymere werden für die Verwendung gemäß der vorliegenden Erfindung carboxylhaltige Acrylharze bevorzugt, die Copolymeren von Alkylacrylaten und Acryl- oder Methacrylsäure sind, wie Poly-(äthylhexylacrylat-methylmethacrylat-acrylsäure), Poly-(äthylhexylacrylat-butylacrylat-acrylsäure), Poly-(äthylmethacrylat-butylmethacrylat-methacrylsäure), Poly-(butylmethacrylat-methacrylsäure), Poly-(äthylacrylat-butylmethacrylat-acrylsäure) und Poly-(methylacrylat-methylmethacrylat-methacrylsäure).

Unter dem hier verwendeten Begriff "carboxylhaltiges Polymeres" fallen auch Copolymeren von  $\alpha$ -Olefinen mit einer  $\alpha,\beta$ -äthylenisch

ORIGINAL INSPECTED

609838 / 0896

2619437

ungesättigten Carbonsäure. Die in diesen Copolymeren eingesetzten  $\alpha$ -Olefine sind  $\alpha$ -Olefine mit der allgemeinen Formel  $RCH=CH_2$ , worin R Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet. Typische Beispiele geeigneter Olefine sind Äthylen, Propylen, Buten-(1), Hepten-(1) und 3-Methylbuten-(1). Die Konzentration des  $\alpha$ -Olefins im Copolymeren liegt im Bereich von etwa 90 bis etwa 99 Gew.-%, die Konzentration des sauren Monomeren im Bereich von etwa 1 bis etwa 10 Gew.-%.

Das carboxylhaltige Olefincopolymer braucht nicht notwendigerweise ein aus zwei Komponenten gebildetes Polymeres sein. Daher kann, obwohl der Olefingehalt des Copolymeren etwa 90 bis etwa 99 Gew.-% betragen sollte, auch mehr als ein Olefin eingesetzt werden, das der Copolymerbasis den Kohlenwasserstoffcharakter verleiht. Zusätzlich kann ein beliebiges drittes copolymerisierbares Monomeres in Kombination mit Olefin und äthylenisch ungesättigtem Säure-Comonomeren eingesetzt werden. Beispiele von Copolymeren, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind Copolymeren von Äthylen-Acrylsäure, Äthylen-Methacrylsäure, Äthylen-Itakonsäure, Äthylen-Maleinsäure, Äthylen-Acrylsäure-Methylmethacrylat, Äthylen-Methacrylsäure-Äthylacrylat, Äthylen-Propylen-Acrylsäure, Äthylen-Styrol-Acrylsäure, Äthylen-Vinylchlorid-Acrylsäure, und Ppropfcopolymeren von Polyäthylen-Acrylsäure, Polyäthylen-Methacrylsäure, Polypropylen-Acrylsäure und Polypropylen-Methacrylsäure.

Das carboxylhaltige Polymere kann in die fotopolymerisierbaren Estermischungen in Konzentrationen im Bereich von etwa 5 bis etwa 35 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 20 bis etwa 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des fotopolymerisierbaren Esters, eingebracht werden. Höhere Konzentrationen können eingesetzt werden, jedoch ergaben Konzentrationen im bevorzugten Bereich eine

ORIGINAL INSPECTED  
609437

2610437

signifikante Verbesserung der Haftfähigkeit von fotopolymerisierbaren Estermischungen, die auf Metallsubstrate aufgebracht und durch UV-Bestrahlung gehärtet worden waren.

Zusätzlich zum in die fotopolymerisierbaren Estermischungen eingebrachten carboxylhaltigen Polymeren können in die Beschichtungsmischung zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften der Beschichtungsmischung auch andere Verbindungen eingebracht werden.

Beispielsweise können in die fotopolymerisierbaren Estermischungen Aminoplastharze in einer Menge von 2 bis 10 Gew.-% eingebracht werden, die dann mit den in den Beschichtungsmischungen etwa vorliegenden überschüssigen Hydroxylgruppen vernetzen und so die Wasserempfindlichkeit des UV-gehärteten Beschichtungsfilmes verringern.

Aminoplastharze, die in die erfindungsgemäßen fotopolymerisierbaren Estermischungen eingebracht werden können, sind vorzugsweise alkylierte Triazinaldehydkondensate, die hergestellt werden, indem man ein Aminotriazin, wie Melamin, mit einem Aldehyd, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd und dergleichen in Gegenwart eines niederen einwertigen Alkohols, wie Methanol, Äthanol, Propanol oder Butanol, kondensiert. Solche alkylierten Triazinaldehydkondensate sind im Handel erhältlich. Das von American Cyanamid erhältliche Cymel 300 ist beispielsweise Hexamethoxymethylmelamin, eine durch die Reaktion von Melamin mit Formaldehyd in Gegenwart von Methanol hergestelltes alkyliertes Triazinaldehydkondensat.

Die Aminoplastharze können in die fotopolymerisierbaren Estermischungen in Konzentrationen von etwa 1 bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 2 bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das

609835 / 0896

CONFIDENTIAL - RECORDED

261 + 37

Gewicht der Estermischung, eingebracht werden.

Auch Fotoinitiatoren können zur Beschleunigung der Härtung der Mischungen bei Belichtung mit ultraviolettem Licht in die Estermischungen eingebracht werden. Typische Beispiele geeigneter Fotoinitiatoren sind Chlorthioxanthon, Benzophenon, Michler's Keton (4,4'-Bis-dimethylaminobenzophenon) und Gemische davon. Die Fotoinitiatoren werden in die fotopolymerisierbaren Mischungen in Konzentrationen von etwa 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Gewicht der photopolymerisierbaren Mischung, eingebracht.

Es können auch organische Aminoverbindungen in Kombination mit den Fotoinitiatoren in die Estermischungen eingebracht werden.

Die organischen Aminoverbindungen dienen als Aktivatoren der Fotoinitiatoren für die Fotopolymerisationsreaktion, durch die die äthylenisch ungesättigten Mischungen bei Belichtung mit UV-Licht härten, und verstärken / Fotoinitiation dieser Verbindungen durch die Fotoinitiatoren. Organische Amine, die in Verbindung mit Fotoinitiatoren verwendet werden können, sind organische Aminoverbindungen mit mindestens einer an den Aminstickstoff gebundenen,  $\alpha$ -ständigen-CH-Gruppe. Dazu gehören primäre, sekundäre und tertiäre, aliphatische, heterocyclische und aromatische Amine, wie Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Äthylamin, Dimethyläthylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, sowie vorzugsweise Hydroxyalkylamine, wie Äthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, Propanolamin, Butanolamin, Octanolamin, 2-Amino-cyclohexanol, N-Methyläthanolamin und N-Methyldiäthanolamin.

Die organischen Amin-Verbindungen werden in die fotoinitiierten Mischungen der vorliegenden Erfindung in einer Konzentration von etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-% eingebracht, vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 5 Gew.-%.

ORIGINAL INSPECTED

609838 / 0896

2610437

Die Mischungen der vorliegenden Erfindung sind besonders brauchbar als fotopolymerisierbare Beschichtungen. Im allgemeinen werden Beschichtungsmischungen, die unter Verwendung der fotopolymerisierbaren Mischungen der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, auf die gleiche Weise wie übliche Beschichtungen hergestellt. Beschichtungen enthalten im allgemeinen etwa 40 bis etwa 90 Gew.-% der fotopolymerisierbaren Mischungen und etwa 10 bis 60 Gew.-% eines Farbstoffs oder Pigmentes, wie Titandioxid, oder eines Farbstoffs wie Phthalocyaninblau, oder Ruß.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmischungen können nach jedem herkömmlichen, in der Beschichtungsindustrie eingesetzten Verfahren zufriedenstellend aufgebracht werden. Zur Beschichtung von Metallrollen jedoch, wie sie bei der Herstellung von Metallbehältern verwendet werden, ist die Walzenbeschichtung ein bevorzugtes Verfahren, da das gewünschte Beschichtungsgewicht leicht und praktisch in einer einzigen Beschichtung aufgebracht werden kann. Für allgemeine Beschichtungszwecke sind jedoch Spritz-, Tauch- und Fließbeschichtungen ebenfalls geeignete Auftragverfahren.

Die Behälter, auf welche Mischungen der vorliegenden Erfindung aufgebracht werden, sind üblicherweise aus einem Metall, wie Aluminium, Weißblech (kaltgewalzter Stahl, auf den eine dünne Zinnschicht aufgebracht wurde) und zinnfreiem Stahl, gefertigt.

Die Filmdicke der Beschichtung kann in einem breiten Bereich variieren, vorzugsweise verwendet man jedoch eine Dicke von etwa 0,1 bis etwa 0,5 mm.

609838 / 0896

ORIGINAL INSPECTED

Zur Härtung der Beschichtungen unter Verwendung der erfindungsgemäßen fotopolymerisierbaren Mischungen wird durch nur Sekundenlange Belichtung mit UV-Licht, das von einer künstlichen Lichtquelle mit einer Wellenlänge im Bereich zwischen 4000 Å und 1800 Å emittiert wird, bewirkt.

Bei der Beschichtung von Metallrollen bei der Herstellung von Getränkebehältern, wo außerordentlich rasche Trocknung der Beschichtung (d. h. innerhalb von 0,1 bis 1,0 Sekunden) erforderlich ist, werden Quecksilberdampfentladungslampen, speziell vom Mitteldrucktyp, als UV-Strahlungsquelle verwendet. Die Leistung handelsüblicher Mitteldruck-Quecksilberdampflampen schwankt zwischen 100 und 200 W pro linearem Zoll Lampenoberfläche.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

Auf einem Dreiwalzenmischer wurden unter Verwendung von 84,8 g Rutil-Titandioxyd und den folgenden Beschichtungsmischungsbestandteilen eine weiße Beschichtung hergestellt:

	(g)
Hexandioldiacrylat	31,1
Trimethylolpropantriacrylat	21,5
Epoxydiacrylat +	8,5
Hydroxyäthylacrylat	7,6
Poly-(äthylhexylacrylat-butylacrylat-acrylsäure) ++	21,2
Hexamethoxymethylmelamin	3,7
Chlorthioxanthon	1,4
Methyldiäthanolamin	3,6

+ hergestellt aus einem Reaktionsgemisch, enthaltend ein Mol Bisphenol-A-diglycidyläther, 1,6 Mol Acrylsäure und 0,4 Mol Isostearinsäure.

ORIGINAL INSPECTED

6/11/81 J. L. C.

2610437

++ hergestellt aus einem Reaktionsgemisch, enthaltend 48,33 Gew.-% Äthylhexylacrylat, 48,33 Gew.-% Butylacrylat und 3,33 Gew.-% Acrylsäure

Die Beschichtung hatte eine Viskosität von 152 cP bei 22 °C. Die so hergestellte weiße Beschichtung wurde auf Nr. 25 Weißblech und zinnfreies Stahlblech des Typs, wie bei der Herstellung von Metallkonservendosen verwendet wird, durch Walzenbeschichtung aufgebracht.

Nach dem Aufbringen der Beschichtung wurden die beschichteten Bleche auf ein kontinuierlich laufendes Förderband gelegt, das unter einer Mitteldruckquecksilberdampflampe vorbeilief. Die von der Lampe emittierte Strahlung war ungefähr 80 W pro cm (200 W/inch) Lampenoberfläche. Das Förderband war so eingestellt, daß die beschichteten Bleche unter der Oberfläche der UV-Lampe in einem Abstand von etwa 2,54 cm (1,0 inch) der Lampenoberfläche vorbeiliefen. Die Geschwindigkeit wurde so eingestellt, daß die beschichteten Bleche zur Härtung des Beschichtungsfilms der UV-Strahlung etwa 0,3 bis 0,7 Sekunden ausgesetzt waren.

Zu Vergleichszwecken wurde der Beschichtungsvorgang aus Beispiel 1 wiederholt, mit der Ausnahme, daß die Beschichtungsmischung Poly-(äthylhexylacrylat-butylacrylat-acrylsäure) nicht enthielt. Die Vergleichsmischung hatte die folgende Zusammensetzung:

Vergleichs-Beschichtungsmischung (C <sub>1</sub> )	(g)
Hexandioldiacrylat	20,0
Trimethylolpropantriacrylat	17,0
Epoxydiacrylat +	21,0
Hydroxyäthylacrylat	10,0
Hexamethoxymethylmelamin	2,7
Chlorthioxanthon	1,5
Methyldiäthanolamin	2,7

609838 / 11896

ORIGINAL INSPECTED

+ gleiches Epoxydiacrylat wie in Beispiel 1.

Mit der UV-gehärteten Beschichtung wurden die folgenden Versuche angestellt:

#### Haftfähigkeit

Die Haftfähigkeit der gehärteten Beschichtung wurde bestimmt, indem man die beschichtete Blechoberfläche mit einem scharfen Metallstift in Form eines großen X anritzte und dann ein Stück Cellophan-Klebstreifen gegen diesen X-förmigen Einschnitt preßte und abzog, um so zu bestimmen, ob der Beschichtungsfilm vom Metallschichtträger abgehoben werden konnte. Die Haftfähigkeit wurde als schlecht eingestuft, wenn praktisch der gesamte eingeschnittene Film entfernt werden konnte, als annehmbar, wenn ein kleiner Teil des Films, als gut, wenn ein sehr kleiner Teil des Films, und als ausgezeichnet, wenn kein Film entfernt werden konnte. Um für kommerzielle Zwecke in Frage zu kommen, muß die Beschichtung eine zumindest als gut eingestufte Haftfähigkeit aufweisen.

#### Pasteurisation

Die Beständigkeit des gehärteten Beschichtungsfilmes gegen Pasteurisier-Bedingungen wurde bestimmt, indem man das getrocknete Blech 30 Minuten in ein auf 66 °C erhitztes, gerührtes Wasserbad brachte und dann die Haftfähigkeit wie oben bestimmte.

#### Biegebeständigkeit

Die Fähigkeit des auf Stahlblech aufgebrachten Beschichtungsfilmes, Arbeitsgänge bei der Dosenherstellung ohne wesentlichen Verlust von Haftfähigkeit oder ohne größere Filmschäden auszuhalten, wurde bestimmt, indem man das beschichtete Blech zweimal nacheinander in der Mitte faltete, so daß das Blech nur noch etwa ein Viertel seiner ursprünglichen Größe hatte, und dann die Beschichtung auf Risse oder Abblättern an den

ORIGINAL INSPECTED

609838/0996

26 10 437

Biegestellen untersucht wurde. Die Biegebeständigkeit wurde mit abnehmendem Grad an beobachteten Rissen oder Abblättern der Beschichtung als schlecht, annehmbar, gut und ausgezeichnet eingestuft.

Die Ergebnisse der Versuche für Haftfähigkeit, Pasteurisation und Biegebeständigkeit sind in der folgenden Tabelle I aufgeführt. Die Vergleichsbeschichtung dieser Tabelle ist als "C<sub>1</sub>" aufgeführt.

Tabelle I

	Haftfähig- keit	Pasteuri- sation	Biegebestän- digkeit
Mischung aus Bsp. 1	gut	ausgezeich- net	ausgezeich- net
C <sub>1</sub> -Beschichtung	schlecht	schlecht	gut

Beispiel 2

Das Vorgehen in Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß das fotopolymerisierbare Material die folgende Zusammensetzung aufwies:

	(g)
Hexandioldiacrylat	18,4
Trimethylolpropantriacrylat	15,7
Epoxydiacrylat +	20,0
Hydroxyäthylacrylat	10,0
Poly-(äthylhexylacrylat-methylmethacrylat-acrylsäure) ++	25,0
Hexamethoxymethylmelamin	2,5
Chlorthioxanthon	1,4
Methyldiäthanolamin	2,5

- + gleiches Epoxydiacrylat wie in Beispiel 1
- ++ hergestellt aus einem Reaktionsgemisch aus 48,33 Gew.-% Äthylhexylacrylat, 48,33 Gew.-% Methylmethacrylat und 3,33 Gew.-% Acrylsäure.

Diese fotopolymerisierbare Mischung wurde zur Herstellung einer weißen Beschichtung unter Verwendung einer Walzenmühle mit 93,0 g Rutil-Titandioxyd gemischt. Die weiße Beschichtung hatte eine Viskosität von 1900 cP bei 25 °C.

Zu Vergleichszwecken wurde der Beschichtungsvorgang von Beispiel 2 wiederholt, mit der Ausnahme, daß in der Beschichtungsmischung Poly-(äthylhexylacrylat-methylmethacrylat-acrylsäure) nicht enthalten war. Die Vergleichsbeschichtung hatte die folgende Zusammensetzung:

Vergleichsmischungs-Zusammensetzung (C <sub>2</sub> )	(g)
Hexandioldiacrylat	18,0
Trimethylolpropantriacrylat	16,0
Epoxydiacrylat +	20,0
Hydroxyäthylacrylat	10,0
Hexamethoxymethylmelamin	2,5
Chlorthioxanthon	1,4
Methyldiäthanolamin	2,5

+ gleiches Epoxydiacrylat wie in Beispiel 1.

Die Ergebnisse der Versuche für Haftfähigkeit, Pasteurisation und Biegebeständigkeit sind in der folgenden Tabelle II aufgeführt. Die Vergleichsmischung wird dort als C<sub>2</sub> bezeichnet.

ORIGINAL INSPECTED

664367-1/76

Tabelle II

	Haft- fähigkei t	Pasteuri- sation	Biegebestän- digkeit
Mischung aus Bsp. 2	ausgezeich- net	ausgezeich- net	ausgezeich- net
C <sub>2</sub> -Beschichtung	schlecht	schlecht	annehmbar

Beispiel 3

Das Vorgehen von Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch hatte die polymerisierbare Beschichtung die folgende Zusammensetzung:

	(g)
Hexandioldiacrylat	14,0
Trimethylolpropantriacrylat	25,0
Epoxydiacrylat +	20,0
Hydroxyäthylacrylat	10,0
Poly-(äthylmethacrylat-butylmeth- acrylat-methacrylsäure) ++	26,0
Chlorthioxanthon	1,77
Triäthanolamin	3,23

+ gleiches Epoxydiacrylat wie in Beispiel 1

++ hergestellt aus einem Reaktionsgemisch von 48,33 Gew.-% Äthylmethacrylat, 48,33 Gew.-% Butylmethacrylat und 3,33 Gew.-% Methacrylsäure.

Die fotopolymerisierbare Verbindung wurde unter Verwendung einer Walzenmühle zur Herstellung einer weißen Beschichtung mit 100 g Rutil-Titandioxyd gemischt. Die weiße Beschichtung hatte eine Viskosität von 4000 cP bei 25 °C.

Zu Vergleichszwecken wurde der Beschichtungsvorgang von Beispiel 1 wiederholt, jedoch mit der Ausnahme, daß in der

Beschichtungsmischung Poly-(äthylmethacrylat-butylmethacrylat-methacrylsäure) nicht vorlag. Die Vergleichsbeschichtung hatte die folgende Zusammensetzung:

Vergleichsmischungs-Zusammensetzung (C <sub>3</sub> )	(g)
Hexandioldiacrylat	14,0
Trimethylolpropantriacrylat	25,0
Epoxydiacrylat +	20,0
Hydroxyäthylacrylat	10,0
Chlorthioxanthon	1,77
Triäthanolamin	3,23

+ gleiches Epoxydiacrylat wie in Beispiel 1

Die Ergebnisse der Versuche für Haftfähigkeit, Pasteurisation und Biegebeständigkeit sind in der folgenden Tabelle III angeführt. In dieser Tabelle wird die Vergleichsmischung als "C<sub>3</sub>" bezeichnet.

Tabelle III

	Hafträhig- keit	Pasteuri- sation	Biege- beständigkeit
Mischung aus Bsp. 3	ausgezeich- net	ausgezeich- net	ausgezeich- net
C <sub>3</sub> -Beschichtung	schlecht	schlecht	annehmbar

Aus den Tabellen I bis III ist sofort erkennbar, daß Mischungen, bestehend aus einem Gemisch von fotopolymerisierbaren, äthylenisch ungesättigten Estern mit einem carboxylhaltigen Polymeren, in ihrer Haftfähigkeit, Pasteurisationverhalten und Biegebeständigkeit den Mischungen, die das carboxylhaltige Polymere nicht

ORIGINAL INSPECTED

609838 / 1896

2610437

enthalten, überlegen sind.

Das Einbringen von Pigmenten in die fotopolymerisierbaren Mischungen der vorliegenden Erfindung ist von ausgezeichneter Pigment-Benetzung begleitet, wie aus den hohen Pigmentgehalten, der geringen Viskosität, den nicht-thixotropen Eigenschaften und dem ausgezeichneten Fließ- und Verlaufverhalten hervorgeht, daß bei diesen Beschichtungsmischungen beobachtet wird.

Im Gegensatz dazu zeigen die fotopolymerisierbaren Mischungen, wenn kein carboxylhaltiges Polymeres eingebracht ist, schlechte Benetzung der Pigmente, was durch niedrige Pigmentgehalte, Thixotropie, schlechte Fließ- und Verlaufeigenschaften bewiesen wird.

Die Erfindung liefert demnach als bevorzugte Ausführungsformen auch Metallerzeugnisse, die sich dadurch auszeichnen, daß mindestens eine Oberfläche mit einer gehärteten Beschichtungsmischung aus einer Beschichtungsmasse der hier beschriebenen und beanspruchten Art beschichtet ist, wobei die Beschichtung durch Belichtung mit einer UV-Bestrahlungsquelle gehärtet ist, insbesondere einen Behälter aus dem so beschichteten Metall sowie ein Verfahren zur Beschichtung von Metallschichtträgern durch Aufbringen eines dünnen Film der hier gezeigten und beanspruchten Beschichtungsmischung auf die Oberfläche des Trägers und Einwirkung von UV zur Härtung und Vernetzung des Überzuges.

- Patentansprüche -

609838/0896

ORIGINAL FOLIOPROOFED

P a t e n t a n s p r ü c h e  
=====

1. Fotopolymerisierbare Mischung, insbesondere für Beschichtungsmassen, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Äthylenisch ungesättigten Estermischung und einer die Haf tung fördernden Menge eines carboxylhaltigen Polymeren bestehen.
2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylhaltige Polymere einen Carboxylgehalt von etwa 1 bis etwa 10 Gew.-% hat.
3. Mischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylhaltige Polymere ein Copolymeres aus einer  $\alpha,\beta$ -äthylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und einem Alkylester von Acryl- und/oder Methacrylsäure ist.
4. Mischung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Äthylenisch ungesättigte Carbonsäure Acryl- oder Methacrylsäure ist.
5. Mischung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylhaltige Polymere ein Copolymeres aus Äthylhexyl-acrylat-Butylacrylat-Acrylicsäure ist.
6. Mischung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylhaltige Copolymer ein Copolymeres von Äthylhexyl-acrylat-Äthylmethacrylat-Acrylicsäure ist.
7. Mischung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylhaltige Polymere ein Copolymeres von Äthylmethacrylat-Butylmethacrylat-Methacrylicsäure ist.

609838/0896

8. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die äthylenisch ungesättigte Esterverbindung das Reaktionsprodukt eines einwertigen oder eines mehrwertigen Alkohols mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen mit einer  $\alpha,\beta$ -äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäure mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen ist.
9. Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure Acrylsäure ist.
10. Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure Methacrylsäure ist.
11. Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol 1,6-Hexandiol ist.
12. Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol Hydroxyäthylalkohol ist.
13. Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol Trimethylolpropan ist.
14. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der äthylenisch ungesättigte Ester das Reaktionsprodukt eines Polyepoxyds mit mindestens zwei reaktiven Gruppen im Polyepoxydmolekül mit einer  $\alpha,\beta$ -äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäure mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen ist.
15. Mischung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyepoxyd der Diglycidyläther von Bisphenol-A ist.
16. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylhaltige Polymere der äthylenisch ungesättigten

Estermischung in einer Konzentration von etwa 5 bis etwa 35 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, zugemischt ist.

17. Verwendung der Mischung nach Anspruch 1 bis 16 in Form eines auf mindestens eine Fläche eines Metallgegenstandes aufgebrachten Überzuges, der durch Einwirkung einer UV-Quelle gehärtet ist.
18. Verwendung nach Anspruch 17 für einen aus dem beschichteten Metallgegenstand gebildeten Behälter.
19. Verwendung nach Anspruch 17 durch Aufbringen eines dünnen Film der Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 auf eine Unterlage und anschließende Einwirkung von UV-Strahlung zur Härtung und Vernetzung der Beschichtung.

ORIGINAL INSPECTED

609838 / 0896